



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 023 669
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80104327.4

51 Int. Cl.: C 07 C 103/737, A 01 N 37/22

22 Anmeldetag: 23.07.80

30 Priorität: 03.08.79 DE 2931640

71 Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.02.81
Patentblatt 81/6

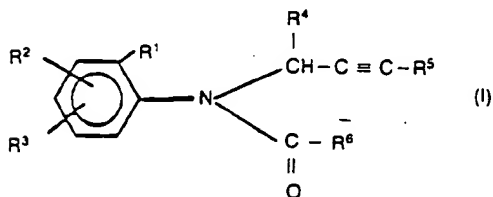
72 Erfinder: Lunkenheimer, Winfried, Dr.,
Bismarckstrasse 29, D-5600 Wuppertal 1 (DE)
Erfinder: Stetter, Jörg, Dr., Gellertweg 4,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)
Erfinder: Brandes, Wilhelm, Dr., Eichendorffstrasse 3,
D-5623 Leichlingen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

54 Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

57 Die Erfindung betrifft neue Cycloalkan(alken)carbon-säureanilide, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel



EP 0 023 669 A1

in welcher R¹ bis R⁶ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, werden erhalten, wenn man N-Propargylaniline mit Säurechloriden oder -bromiden bzw. -anhydriden in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt. Daneben gibt es noch andere Verfahrensvarianten.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Oomyceten, z.B. gegen den Erreger der Kraut- und Braunfäule der Tomate und Kartoffel eingesetzt werden.

ACTORUM AG

0023669

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Slr/Es

Ib

2. 08. 79

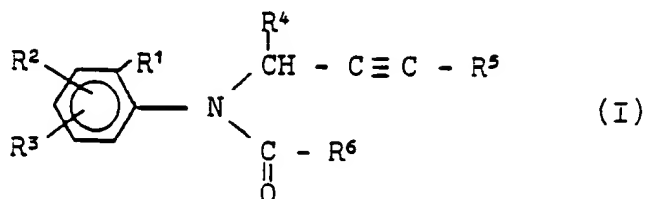
Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide, Verfahren zu ihrer
Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Cycloalkan(alken)-
carbonsäure-anilide, mehrerer Verfahren zu ihrer Herstel-
lung und ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß N-Chloracetyl-N-(2,6-
5 dialkylphenyl)-alaninalkylester, wie beispielsweise N-
Chloracetyl-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-alanin-ethylester,
mit gutem Erfolg zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzen-
krankheiten eingesetzt werden können (vergleiche DE-OS
23 50 944). Deren Wirkung ist jedoch, insbesondere bei
10 niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, insbesondere
auch bei der Bekämpfung von Phytophthora-Arten, nicht immer
ganz befriedigend.

ie A 19 792 - Ausland

Es wurden neue Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide der allgemeinen Formel

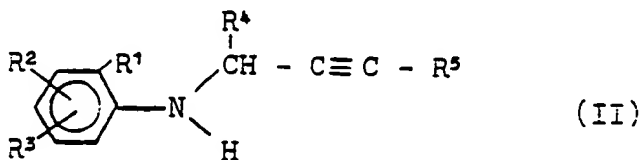


in welcher

- 5 R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,
- R² für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 10 R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht und
- R⁶ für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl steht,
- 15 gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Cycloalkan(alken)-carbonsäure-anilide der Formel (I) erhält, wenn man

a) N-Propargyl-aniline der der Formel

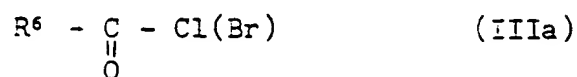


Le A 19 792

in welcher

R¹ bis R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 1) mit Säurechloriden oder -bromiden bzw. -anhydriden der Formeln



bzw.



in welchen

- 10 R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder

- 2) mit Carbonsäuren der Formel



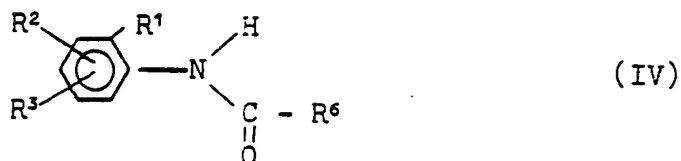
- 15 in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Aktivierungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder

Le A 19 792

b) Anilide der Formel

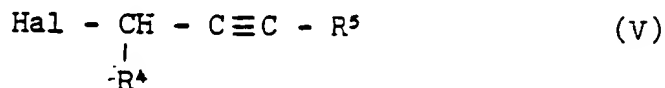


in welcher

R¹ bis R³

5 und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Propargylhalogeniden der Formel



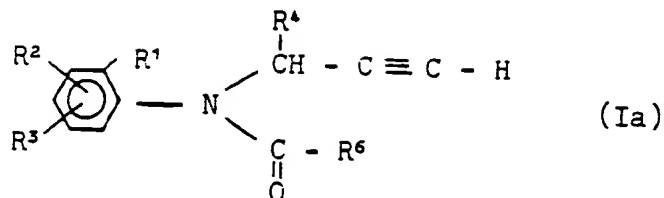
in welcher

10 R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben, und

Hal für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels oder in
 15 einem wässrig-organischen Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umgesetzt; oder einzelne Verbindungen der Formel (I), indem man

c) erfindungsgemäße N-Propargyl-anilide der Formel



in welcher

R¹ bis R⁴

5

und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

in an sich bekannter Art und Weise mit Alkalihypohalogenit in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die neuen Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide weisen
 10 starke fungizide Eigenschaften auf. Dabei zeigen überraschenderweise die erfindungsgemäßen Verbindungen eine erheblich höhere Wirkung als der aus dem Stand der Technik bekannte N-Chloracetyl-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-alanin-ethylester, welcher chemisch und wir-
 15 kungsmäßig eine naheliegende Verbindung ist. Die erfindungsgemäßen Stoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

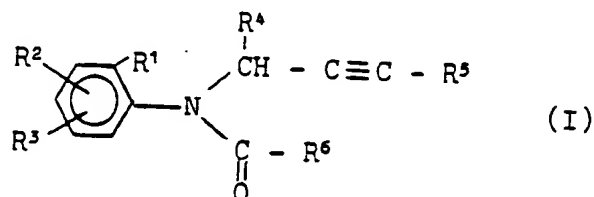
Die erfindungsgemäßen Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.
 20 In dieser Formel stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise für Wasserstoff und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R¹ steht außerdem vorzugsweise für Halogen, wie insbesondere Fluor, Chlor oder Brom. R⁵ steht außerdem vorzugsweise für gegeben-
 25 enfalls durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Nitro substituiertes Phenyl, sowie für Halogen.

















Le A 19 792

R⁶ steht vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkenyl mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen; Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff- und bis zu 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene Fluor, Chlor und Brom genannt seien; Halogenalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoff- und bis zu 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene Fluor, Chlor und Brom genannt seien; Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie eine zwei- bis fünfgliedrige Methylenbrücke.

Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Cycloalkan- (alken)-carbonsäure-anilide der Formel (I), in denen R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl stehen; R¹ außerdem für Chlor oder Brom steht; R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht; R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl, Brom, Chlor oder Jod steht; und R⁶ für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl oder Cycloheptenyl steht, die einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sein können durch Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Fluor, Chlor, Chlormethyl, Trifluormethyl, Dichlorvinyl, Dibromvinyl, Methoxy, Trimethylen, Isobutylen.

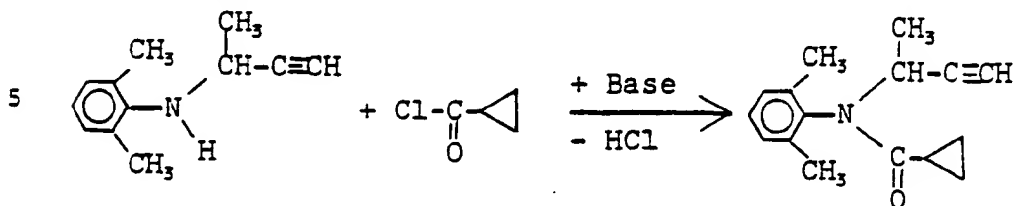
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:



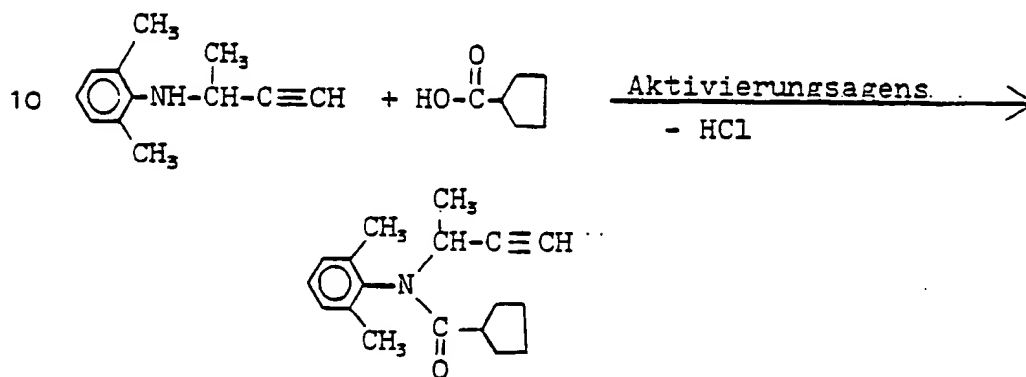
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	
Cl	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	
CH ₃	H	H	CH ₃	H	
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	
Cl	H	H	CH ₃	H	
i-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	
t-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	

Le A 19 792

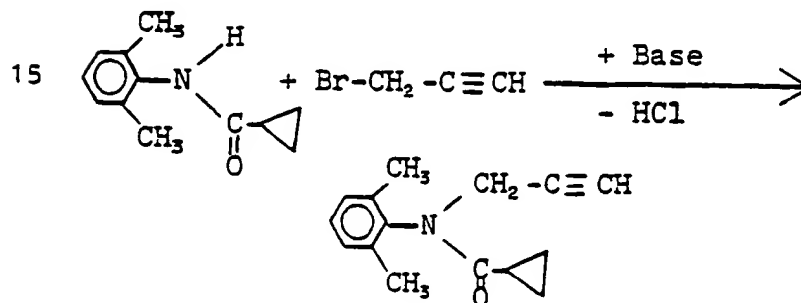
Verwendet man beispielsweise 3-(2,6-Dimethylanilino)-1-butin und Cyclopropancarbonsäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren a₁):



Verwendet man beispielsweise 3-(2,6-Dimethylanilino)-1-butin und Cyclopentancarbonsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren a₂):

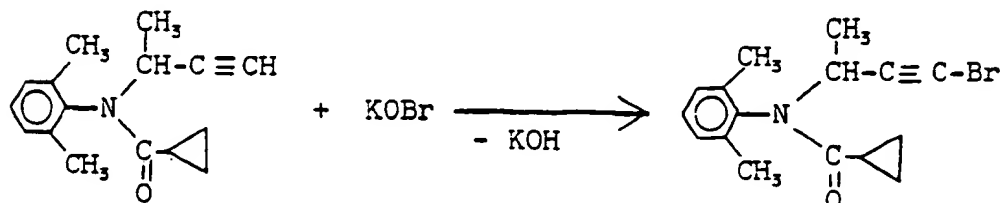


Verwendet man beispielsweise 2,6-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-anilid und Propargylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren b):



Le A 19 792

Verwendet man beispielsweise 2,6-Dimethyl-N-(1-methyl-2-propinyl)-cyclopropancarbonsäureanilid und Kaliumhypobromit als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren c):



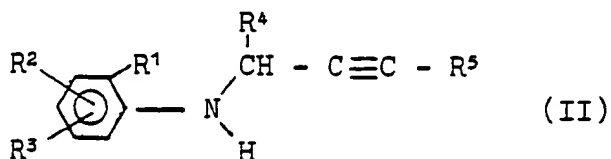
Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten N-Propargyl-aniline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen \underline{R}^1 , \underline{R}^2 , \underline{R}^3 , \underline{R}^4 und \underline{R}^5 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden.


Die N-Propargyl-aniline der Formel (II) sind teilweise bekannt (vergleiche die US-Patentschriften 3 535 377 und 4 001 325), bzw. können sie nach bekannten Verfahren erhalten werden, indem man z.B. entsprechende Aniline mit Propargylhalogeniden der Formel (V) oder den entsprechenden Propargylsulfonaten, wie beispielsweise Mesylaten oder Tosylaten, in Gegenwart eines Säurebinders, wie z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Kupfer(I)chlorid, sowie eines inerten organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Dioxan, bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C umsetzt, wobei vorzugsweise auch ein Ueberschuß an Anilin eingesetzt werden kann.

Le A 19 792



N-Propargyl-aniline der Formel (II), bei denen R^4 für Methyl steht, können auch durch Umsetzung der entsprechenden Aniline mit Acetylen in Gegenwart von Kupferacetylid unter Druck erhalten werden (vergleiche hierzu Liebigs Ann.Chem. 596, 1 (1955)).

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:



R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
CH_3	6- CH_3	H	H	H
C_2H_5	6- C_2H_5	H	H	H
C_2H_5	6- CH_3	H	H	H
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H	H	H
CH_3	3- CH_3	H	H	H
CH_3	5- CH_3	H	H	H
Cl	6- CH_3	H	H	H
Cl	6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H	H
CH_3	3- CH_3	6- CH_3	H	H
CH_3	6- CH_3	H	CH_3	H
C_2H_5	6- C_2H_5	H	CH_3	H
C_2H_5	6- CH_3	H	CH_3	H
CH_3	6- CH_3	H	C_2H_5	H
C_2H_5	6- C_2H_5	H	C_2H_5	H
C_2H_5	6- CH_3	H	C_2H_5	H
CH_3	6- CH_3	H	H	CH_3
C_2H_5	6- C_2H_5	H	H	CH_3
C_2H_5	6- CH_3	H	H	CH_3
CH_3	6- CH_3	H	H	

Le A 19 792

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
C_2H_5	$6-C_2H_5$	H	H	
C_2H_5	$6-CH_3$	H	H	
CH_3	$6-CH_3$	H	CH_3	CH_3
C_2H_5	$6-C_2H_5$	H	CH_3	CH_3
C_2H_5	$6-CH_3$	H	CH_3	CH_3
Cl	$6-CH_3$	H	CH_3	H
CH_3	$3-CH_3$	$6-CH_3$	CH_3	H
CH_3	H	H	CH_3	H
C_2H_5	H	H	CH_3	H
$i-C_3H_7$	H	H	CH_3	H
$t-C_4H_9$	H	H	CH_3	H

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurechloride oder -bromide bzw. -anhydride sowie die Carbonsäuren sind durch die Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) allgemein definiert. In diesen Formeln steht R^6 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Säurechloride oder -bromide bzw. -anhydride sowie die Carbonsäuren der Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

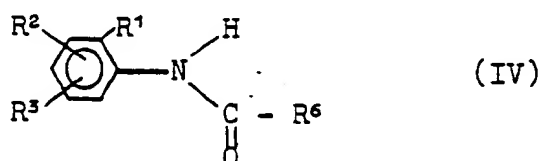
Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Anilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^6 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung

Le A 19 792

der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden.








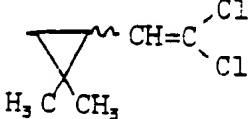
Die Anilide der Formel (IV) können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man entsprechende Aniline mit einem Säurechlorid oder -bromid bzw. -anhydrid sowie einer Carbonsäure der Formeln (IIIa), (III b) und (IIIc) gemäß den Bedingungen des Verfahrens (a) in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels wie beispielsweise Toluol oder Methylenchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Kaliumcarbonat oder Triethylamin, oder in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umsetzt.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (IV) seien genannt:



R ¹	R ²	R ³	R ⁶
CH ₃	6-CH ₃	H	
Cl	6-CH ₃	H	
C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	
CH ₃	H	H	
C ₂ H ₅	H	H	
i-C ₃ H ₇	H	H	
t-C ₄ H ₉	H	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	

Le A 19 792

R ¹	R ²	R ³	R ⁶
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	
CH ₃	6-CH ₃	H	

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren(b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Propargylhalogenide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen $\underline{R^4}$ und $\underline{R^5}$ vorzugsweise für diejenigen

5 Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt werden.

Die Propargylhalogenide der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Le A 19 792

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten N-Propargylanilide sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. Es handelt sich dabei um erfindungsgemäße Verbindungen,
5 bei denen R^5 für Wasserstoff steht.

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Ketone, wie Diethylketon, insbesondere Aceton und Methylethylketon; Nitrile, wie
10 Propionitril, insbesondere Acetonitril; Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylen-
15 chlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Chlorbenzol und Ester, wie Essigester.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindern (Halogenwasserstoff-Akzeptoren) durchgeführt werden. Als solche können
20 alle üblichen Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise Basen, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin, oder wie Pyridin, ferner anorganische Basen, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonate. Gegebenenfalls kann auch ein
25 Katalysator, wie Dimethylformamid, verwendet werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C.

Le A 19 792

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) arbeitet man vorzugsweise in molaren Mengen. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.

- 5 Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (a₂) verwendet man vorzugsweise Phosphoroxychlorid/Pyridin als Aktivierungsmittel.

- Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (b) alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Chlorbenzol; Ester, wie Essigester; Ketone, wie Methylisobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril sowie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.
- 10
15

- Die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (b) wird in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt. Als solche können alle üblichen Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise anorganische Basen, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonate.
- 20

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -70 und +100°C, vorzugsweise zwischen -20 und +80°C.
- 25

Le A 19 792

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (c) Wasser sowie gegenüber Alkalihypohalogenit inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie
5 Methanol oder Ethanol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, sowie auch Zweiphasengemische, wie z.B. Ether/Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allge-
10 meinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 40°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol der Verbindungen der Formel (Ia) 1 bis 1,5 Mol Hypohalogenit ein, wobei
15 das Alkalihypohalogenit in-situ aus dem entsprechenden Halogen und dem Alkalihydroxid erzeugt wird. (vgl. Houben-Weyl, Ed.V/2a, S.608-610 (1977)). Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in üblicher Weise.

Le A 19 792

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Oomyceten, z.B. gegen den Erreger der Kraut- und Braunfäule der Tomate und Kartoffel (*Phytophthora infestans*) eingesetzt werden. Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive, sondern auch eine kurativ/eradikative Wirkung entfalten. Außerdem besitzen sie systemische Eigenschaften. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt.

Le A 19 792

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, 5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, 10 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder 15 schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, 20 Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon. stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter 25 Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff 30

Le A 19 792

und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde
und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-
5 säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
10 organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-
kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schäumer-
zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-
15 polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-
cellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
20 methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-
oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,
25 wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und
Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
30 0,5 und 90 %.

Le A 19 792

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, 5 Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen 10 bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlämmen, Ver- 15 streichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren.

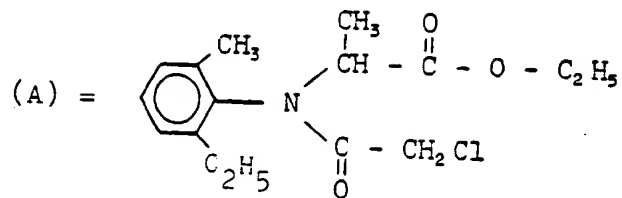
Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allge- 20 meinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

25 Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

Le A 19 792

In den nachfolgenden Beispielen wird die nachstehend
angegebene Verbindung als Vergleichsubstanz eingesetzt:



5 N-Chloracetyl-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-
alanin-ethylester

La A 19 792

Beispiel A

Phytophthora-Test (Tomaten)/ Protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator : 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-
ether

Wasser : 95,0 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration
in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der an-
gegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Kon-
zentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die
genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Tomaten-
pflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die
Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer re-
lativen Luftfeuchtigkeit von 70% im Gewächshaus. Anschlie-
ßend werden die Tomatenpflanzen mit einer wässrigen Sporen-
suspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die
Pflanzen werden in eine Feuchtkammer mit einer 100%igen
Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 18 bis 20°C
gebracht.

Nach 5 Tagen wird der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt.
Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Befall um-
gerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß
die Pflanzen vollständig befallen sind.

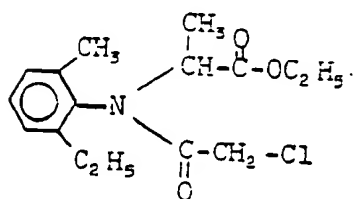
Die nachfolgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse auf:

Le A 19 792

T a b e l l e A

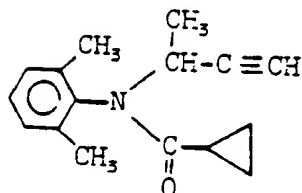
Phytophthora-Test(Tomaten)/Protektiv

W i r k s t o f f

Befall in % bei einer
Wirkstoffkonzentration
von 0,0005 %

59

(A) (bekannt)



11

(1)

Le A 19 792

Beispiel B

Phytophthora-Test (Tomaten)/ Systemisch

Lösungsmittel : 4,7 Gewichtsteile Aceton

Dispergiermittel: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-
ether

Wasser : 95,0 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration
in der Gießflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der an-
gegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Kon-
zentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die
genannten Zusätze enthält.

In Einheitserde angezogene Tomatenpflanzen mit 2 bis 4
Laubblättern werden mit 10 ml der Gießflüssigkeit in der
angegebenen Wirkstoffkonzentration, bezogen auf 100 ml
Erde, gegossen.

Die so behandelten Pflanzen werden nach der Behandlung mit
einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora in-
festans inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feucht-
kammer mit einer Luftfeuchtigkeit von 100% und einer
Temperatur von 18 bis 20°C gebracht. Nach 5 Tagen wird
der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die so erhaltenen
Boniturwerte werden auf Prozent Befall umgerechnet. 0 %
bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen
vollständig befallen sind.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse auf:

Le A 19 792

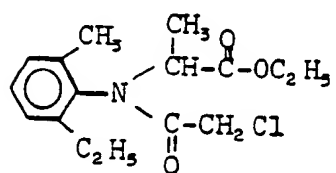
0023669

- 25 -

Tabelle B

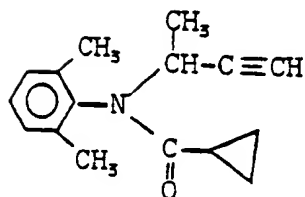
Phytophthora-Test (Tomaten)/ Systemisch

Wirkstoff

Befall in % bei einer Wirk-
stoffkonzentration von
100 ppm

71

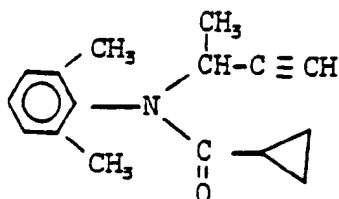
(A) (bekannt)



0

(1)

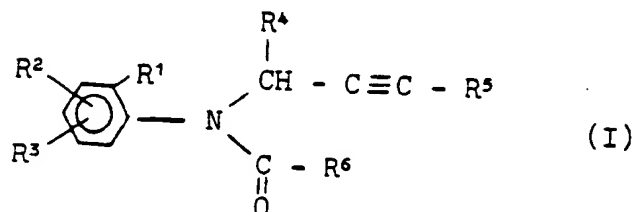
Le A 19 792

HerstellungsbeispieleBeispiel 1



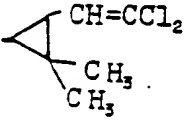




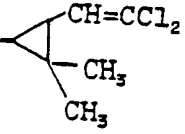

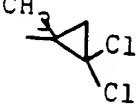
- In eine siedende Lösung von 9,0g (0,05 Mol) 3-(2,6-Dimethylanilino)-1-butin und 5,95g (0,075 Mol) Pyridin in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man in 5 Minuten 8,0g (0,075 Mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid und erhitzt 5,5 Stunden unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand zwischen
- 10 Essigester und verdünnter Salzsäure verteilt, die organische Phase mit 5%-iger Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der schwarze ölige Rückstand (9,7g) wird in Chloroform gelöst, auf eine Kieselgel-Säule (24x3cm) aufgetragen
- 15 und mit 250 ml Chloroform eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 8,9g (73,9 % der Theorie) 2,6-Dimethyl-N-(1-methyl-2-propinyl)-cyclopropancarbonsäureanilid als braunes Öl mit einem Brechungsindex von n_D^{24} : 1,5263.

Le A 19 792

In analoger Weise und gemäß den Verfahren (a), (b) und (c) werden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel



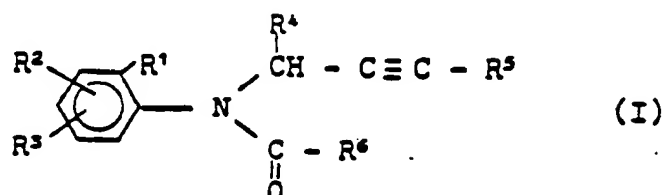
5 erhalten:

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Schmelzpunkt(°C)
2	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		80-83
3	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		n _D ²⁰ : 1,5389
4	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		101-02
5	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		112-13
6	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		72-73
7	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H		72-76
8	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H		n _D ²⁰ : 1,5400
9	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H		62-63
10	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		n _D ²⁰ : 1,5232
11	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H		155-56

Le A 19 792

Patentansprüche

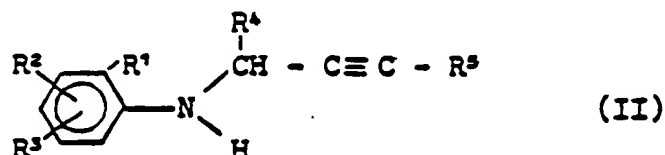
- 1) Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide der allgemeinen Formel



in welcher

- 5 R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,
- R² für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 10 R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht und
- R⁶ für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl steht,
- 15 2) Verfahren zur Herstellung von Cycloalkan(alken)carbonsäure-aniliden der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) N-Propargyl-aniline der Formel

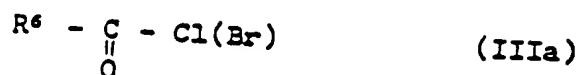


Le A 19 792

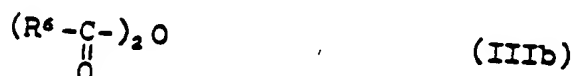
in welcher

R^1 bis R^5 die in Anspruch 1 angegebene
Bedeutung haben,

- 5 1) mit Säurechloriden oder -bromiden bzw. -anhydriden
der Formeln



bzw.



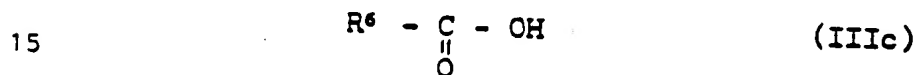
in welchen

10

R^6 die in Anspruch 1 angegebene
Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,
oder

- 2) mit Carbonsäuren der Formel



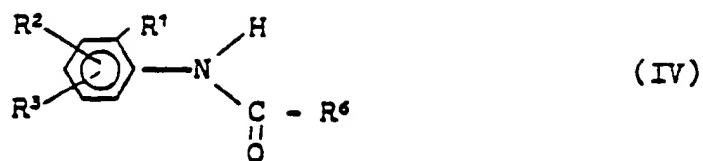
in welcher

R^6 die in Anspruch 1 angegebene
Bedeutung hat,

- 20 in Gegenwart eines Aktivierungsmittels und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,
oder

Le A 19 792

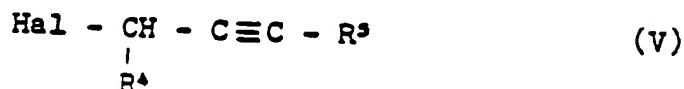
b) Anilide der Formel



in welcher

5 R^1 bis R^3
und R^6 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Propargylhalogeniden der Formel



in welcher

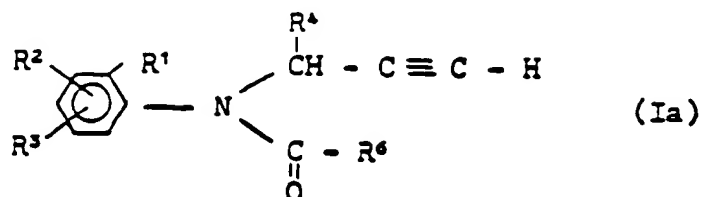
10 R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und

Hal für Chlor oder Brom steht,

15 in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels oder in einem wässrig-organischen Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umgesetzt; oder einzelne Verbindungen der Formel (I), indem man

Le A 19 792

c) erfindungsgemäße N-Propargyl-anilide der Formel



in welcher

R¹ bis R⁴
 und R⁶ die in Anspruch 1 angegebene
 Bedeutung haben,

in an sich bekannter Art und Weise mit Alkalihypohalogenit in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 3) Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 mindestens einem Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilid
 der Formel (I).
- 4) Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide
 der Formel (I) auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5) Verwendung von Cycloalkan(alken)carbonsäure-aniliden
 der Formel (I) zur Bekämpfung von Pilzen.
- 6) Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Cycloalkan(alken)carbonsäure-anilide der Formel I mit Streckmitteln und/oder
 oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0023669

EP 80 10 4327

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 2 210 604 (DIAMOND SHAM-ROCK) * Ansprüche *	1-6	C 07 C 103/737 A 01 N 37/22
	& DE - A - 2 362 743 --		
	DE - A - 1 803 084 (CIBA) * Ansprüche *	1,2-6	
	--		
P	EP - A - 0 005 591 (I.C.I.) * Ansprüche *	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		
P	EP - A - 0 010 673 (BAYER) * Ansprüche *	1-6	C 07 C 103/737 A 01 N 37/22

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		02.12.1980	MOREAU

EPA form 1503.1 06.78

THIS PAGE BLANK (USPTO)